

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR05/000697

International filing date: 21 March 2005 (21.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR
Number: 0402898
Filing date: 19 March 2004 (19.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 06 June 2005 (06.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



PCT/FR 20 05 / 0 0 0 6 9 7

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 25 MARS 2005

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr





26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

0 825 83 85 87

0,15 € TTC/mn

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

Réservé à l'INPI

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*04

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 G/W / 030103

REMISE 19 MARS 2004 DATE LIEU 75 INPI PARIS 26Bis SP N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 19 MARS 2004 PAR L'INPI		<input checked="" type="checkbox"/> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE CHOSSON Patricia SAINT-GOBAIN RECHERCHE 39 Quai Lucien Lefranc F - 93300 AUBERVILLIERS FRANCE	
Vos références pour ce dossier (facultatif) PaC2 2004030 FR			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input checked="" type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie 0402898	
2 NATURE DE LA DEMANDE Demande de brevet Demande de certificat d'utilité Demande divisionnaire <i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		Cochez l'une des 4 cases suivantes <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> N° _____ Date _____ N° _____ Date _____ N° _____ Date _____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) COMPOSITION DE VERRE SILICO-SODO-CALCIQUE GRIS FONCE DESTINEE A LA FABRICATION DE VITRAGES.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF Domicile ou siège Nationalité N° de téléphone (facultatif) Adresse électronique (facultatif)		SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE "Les Miroirs" - 18 Avenue d'Alsace 92400 COURBEVOIE FRANCE FRANÇAISE N° de télécopie (facultatif)	
		<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	

Remplir impérativement la 2^{ème} page



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

REMISE L 19 MARS 2004
DATE
LIEU 75 INPI PARIS 26Bis 5P
N° D'ENREGISTREMENT 0402898
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 191203

6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)

Nom
Prénom
Cabinet ou Société

CHOSSON

Patricia

SAINT-GOBAIN RECHERCHE

Nationalité

FRANCAISE

N° de pouvoir permanent et/ou
de lien contractuel

422-5/S.006

Adresse

Rue

39 Quai Lucien Lefranc

Code postal et ville

9 3 3 0 0 AUBERVILLIERS

Pays

FRANCE

N° de téléphone (facultatif)

33 1 48 39 59 51

N° de télécopie (facultatif)

33 1 48 34 66 96

Adresse électronique (facultatif)

7 INVENTEUR (S)

Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques

Les demandeurs et les inventeurs
sont les mêmes personnes

☐ Oui☒ Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)

8 RAPPORT DE RECHERCHE

Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)

Établissement immédiat

☒

ou établissement différé

☐

Choix à faire obligatoirement au dépôt (cf. Notice explicative Rubrique 8)

9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

Uniquement pour les personnes physiques

☐ Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)
☐ Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la
décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG

10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS

☐ Cochez la case si la description contient une liste de séquences

Le support électronique de données est joint

☐La déclaration de conformité de la liste de
séquences sur support papier avec le
support électronique de données est jointe☐

Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite»,
indiquez le nombre de pages jointes

11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)

SAINT-GOBAIN RECHERCHE
Liste spéciale article L422-5 Code PI
Patricia CHOSSON

P. Chossou

VISA DE LA PRÉFECTURE
OU DE L'INPI

Conte

COMPOSITION DE VERRE SILICO-SODO-CALCIQUE GRIS FONCE DESTINEE A LA FABRICATION DE VITRAGES

5 L'invention se rapporte à une composition de verre silico-sodo-calcique de couleur gris foncé, en particulier à la production de verres plats par flottage sur un bain de métal fondu, ces verres étant destinés à former des vitrages pour l'automobile et le bâtiment. Bien que plus particulièrement décrite en référence à des applications pour l'automobile, l'invention n'est cependant pas
10 limitée à ce domaine.

Les vitrages destinés à l'industrie automobile sont soumis à différentes exigences, notamment en ce qui concerne leurs propriétés optiques ; ces exigences sont régies par voie de réglementation, par exemple lorsqu'il s'agit de la transmission lumineuse d'un pare-brise, ou bien émanent des
15 constructeurs automobiles, par exemple lorsqu'elles visent à imposer une couleur particulière - pour des raisons esthétiques - ou des valeurs de la transmission énergétique dans un souci d'amélioration du confort des passagers.

Les vitrages qui garnissent la partie arrière (vitrages latéraux et lunette)
20 ou le toit d'une automobile doivent notamment répondre aux exigences suivantes : avoir une couleur grise esthétiquement plaisante car assurant un bon rendu des couleurs à travers le vitrage, et posséder des propriétés protectrices vis à vis du rayonnement solaire, à savoir une faible transmission énergétique, notamment au regard des radiations infrarouges, afin d'éviter
25 l'effet de serre à l'intérieur de l'habitacle et une transmission lumineuse modérée (inférieure à environ 50 %) de manière à procurer un sentiment d'intimité aux usagers. Le plus souvent, ces vitrages présentent aussi une faible transmission des radiations ultraviolettes pour éviter la dégradation de la garniture intérieure. Ces verres sont aussi dénommés verres « privacy ».

30 Les vitrages en verre silico-sodo-calcique pour l'automobile sont en général fabriqués dans les conditions du procédé « float » opérant par flottage du verre en fusion sur un bain de métal fondu, le plus souvent de l'étain, pour former un ruban qui est ensuite découpé sous forme de feuilles de verre. Ces feuilles peuvent ultérieurement être bombées ou subir un traitement visant à

renforcer les propriétés mécaniques du verre, par exemple une trempe thermique.

Le niveau de coloration et les performances indiquées plus haut sont atteintes par l'adjonction d'agents colorants dans les matières premières destinées à être fondues pour réaliser la matrice verrière silico-sodo-calcique. De nombreuses combinaisons associant un nombre plus ou moins élevé d'agents colorants ont été proposés pour produire des verres gris « privacy ».

Des verres comprenant du fer, du cobalt, du nickel et du sélénium sont décrits dans EP-A-947 476, EP-A-1 020 414 et EP-A-1 125 899. La quantité de sélénium dans le verre varie de 0,0008 à 0,0050 %.

Néanmoins, ces verres ne sont pas souhaités du fait de la présence de sélénium en quantité importante et des inconvénients qui en découlent.

Tout d'abord, il est connu que le sélénium existe dans le verre sous plusieurs degrés d'oxydation stables dont certains lui confèrent une coloration particulière (rose, rouge ou ambre plus ou moins intense). De plus, la couleur finale dépend de la nature des autres colorants présents dans le verre avec lesquels le sélénium est susceptible de se combiner : par exemple Se^{2-} forme avec les ions ferriques un chromophore conférant une coloration brun-rouge au verre. La maîtrise de la teinte impose donc un contrôle très précis du redox dans un domaine de valeurs relativement étroit.

Ensuite, la température qui règne à l'intérieur du four où s'opère la fusion du mélange vitrifiable est très supérieure à la température de vaporisation du sélénium. Il s'ensuit que la majeure partie du sélénium (environ 90 %) se retrouve dans l'atmosphère du four ce qui nécessite d'équiper les cheminées avec des électro-filtres pour retenir le sélénium présent dans les fumées et les poussières. Au coût déjà très élevé de ces dispositifs de filtration s'ajoute le problème du recyclage des poussières retenues par les filtres dont seulement une partie peut être réintroduite dans le four.

Enfin, le sélénium présente une toxicité élevée même à faible concentration, ce qui impose des mesures particulières pour pouvoir le manipuler.

D'autres verres ont été proposés qui combinent du fer, du cobalt, du nickel et du titane, en remplacement de tout ou partie du sélénium (voir EP-A

842 206, EP-A-849233 et JP-A200247679). La quantité de titane sous forme de TiO_2 à introduire dans le verre demeure élevée, de 0,7 à 2,3 %.

Ces verres ne sont pas avantageux d'un point de vue économique car le titane est un composé onéreux qui contribue pour une part importante au prix de revient de la composition. En outre, le titane confère au vitrage une coloration jaune souvent non désirée.

Il a encore été décrit des verres à faible teneur en sélénium qui combinent du fer, du cobalt et du nickel.

Dans EP-A-825 156 et US-A-2003/50175, les verres proposés présentent une teneur en fer élevée, variant respectivement de 1,2 à 2,2 % et de 0,95 à 1,2%. La forte teneur en fer, en particulier sous forme FeO , entraîne une diminution des transferts thermiques dans le bain de verre se traduisant par une moins bonne efficacité de chauffage du verre dans le four. Avec des fours à brûleurs aériens, on pallie cette diminution importante de la température par exemple en disposant des électrodes sur la sole.

Dans WO-A-01/58820, la faible teneur en fer (0,25 à 0,65 %) permet d'obtenir des verres à coloration très neutre, mais peu sélectifs.

Enfin, dans EP-A- 653 388, il est décrit des verres contenant du fer, du cobalt et du nickel, et éventuellement du sélénium. La teneur en fer varie de 0,15 à 1,2 %. D'après les exemples, de faibles teneurs en sélénium sont associées à des teneurs en fer peu élevées, inférieures à 0,5%, ce qui confère au verre une transmission énergétique importante.

La présente invention a pour but de proposer une composition de verre silico-sodo-calcique de couleur gris foncé, exempte de sélénium, pouvant être utilisée pour former des vitrages, en particulier de vitrages « privacy » pour l'automobile, cette composition ayant des propriétés optiques similaires à celles des compositions connues renfermant du sélénium et/ou du titane.

Un autre but de l'invention est d'obtenir une composition de verre dénuée de sélénium et de titane qui puisse être mise en œuvre dans les conditions du procédé « float ».

Ces buts sont atteints selon la présente invention par la composition de verre qui comprend une partie colorante constituée essentiellement des composés ci-après dans une teneur variant dans les limites pondérales suivantes :

	4
Fe ₂ O ₃ (fer total)	0,7 à 0,95 %
CoO	50 à 350 ppm
NiO	400 à 2000 ppm

ladite composition étant dépourvue de sélénium, présentant un redox inférieur ou égal à 0,40, et le verre présentant un facteur de transmission lumineuse sous illuminant A (TL_A) inférieure ou égale à 50 % et un facteur de transmission énergétique global (T_E) inférieur à 45 %, mesurés pour une épaisseur de 3,85 mm.

Comme indiqué précédemment, les verres entrant dans le cadre de la présente invention sont des verres gris c'est-à-dire qui présentent une courbe de transmission qui ne varie pratiquement pas en fonction de la longueur d'onde visible.

Dans le système C.I.E. (Commission Internationale de l'Eclairage), les corps gris ne possèdent pas de longueur d'onde dominante et leur pureté d'excitation est nulle. Par extension, il est généralement admis comme gris tout corps dont la courbe est relativement plate dans le domaine visible mais qui présente néanmoins des bandes d'absorption faibles permettant de définir une longueur d'onde dominante et une pureté faible mais non nulle.

Les verres gris conformes à l'invention sont définis par la suite par leurs coordonnées chromatiques L*, a* et b* mesurées sous l'illuminant standard D65 défini par la C.I.E. qui représente la lumière du jour moyenne ayant une température de couleur de 6500 K permettant d'évaluer les propriétés optiques de vitrages destinées à l'automobile ayant une épaisseur de 3,85 mm. Les verres selon l'invention sont définis comme suit :

L* varie de 30 à 80
a* varie de -15 à 0
b* varie de -20 à 25

L'utilisation des agents colorants précités dans les limites de l'invention permet de conférer la coloration gris foncé recherchée et aussi d'ajuster au mieux les propriétés optiques et énergétiques du verre.

L'action des colorants pris individuellement est en général bien décrite dans la littérature.

La présence de fer dans une composition de verre peut résulter des matières premières, en tant qu'impuretés, ou d'un ajout délibéré visant à colorer

le verre. Il est connu que le fer existe sous la forme d'ions ferriques (Fe^{3+}) et d'ions ferreux (Fe^{2+}). La présence d'ions Fe^{3+} confère au verre une légère coloration jaune et permet d'absorber les radiations ultraviolettes. La présence d'ions Fe^{2+} donne au verre une coloration bleu-vert plus prononcée et induit une absorption du rayonnement infrarouge. L'augmentation de la teneur en fer sous ses deux formes accentue l'absorption des radiations aux extrémités du spectre visible, cet effet se faisant au détriment de la transmission lumineuse. Inversement, en réduisant la proportion de fer, en particulier sous forme Fe^{2+} , on dégrade les performances en termes de transmission énergétique alors que la transmission lumineuse augmente.

Dans la présente invention, la teneur en fer total dans la composition est comprise entre 0,70 et 0,95 %, de préférence entre 0,80 et 0,95%. Une teneur en fer inférieure à 0,70 % ne permet pas d'atteindre les performances visées, notamment parce que les valeurs de TL_A et de TE sont trop élevées (ou la sélectivité dans l'infrarouge est trop faible). Au-delà de 0,95 % en fer, les conditions de fusion de la composition de verre deviennent difficiles du fait de la teneur élevée en FeO qui limite les transferts de chaleur.

La teneur en fer relativement modérée utilisée dans les compositions selon l'invention permet, tout en conférant une faible transmission énergétique, d'avoir une valeur de a^* pas trop élevée, souvent proche de zéro, qui donne au verre une nuance pas trop verte. En particulier, lorsque le verre est destiné à être trempé thermiquement il est intéressant d'avoir une valeur de a^* supérieure à - 12 car celle-ci tend à se rapprocher de 0 après la trempe, ce qui signifie que le verre devient plus neutre.

Le cobalt produit une coloration bleue intense et entraîne aussi une diminution de la transmission lumineuse. Sa quantité dans le verre doit être parfaitement contrôlée pour rendre la transmission lumineuse compatible avec l'usage auquel on destine le verre. Conformément à l'invention, la teneur en oxyde de cobalt est comprise entre 50 et 350 ppm, de préférence entre 50 et 300 ppm.

L'oxyde de nickel confère au verre une coloration brune. Dans la présente invention, on limite la teneur en oxyde de nickel à 2000 ppm afin d'éviter qu'il puisse se combiner avec des composés soufrés venant des matières premières ou d'autres composés ajoutés volontairement (notamment

du sulfate en tant qu'agent d'affinage) en formant des billes de sulfure de nickel. Il est en effet connu que la phase « haute température » du sulfure de nickel qui se trouve « figée » lors de la trempe thermique peut se transformer progressivement en une phase « basse température » dont la taille plus importante génère des contraintes mécaniques qui font éclater le verre d'où un risque d'accident. De manière préférée, la teneur en oxyde de nickel n'excède pas 1900 ppm pour des raisons liées notamment à la trempe comme cela est indiqué dans la suite du texte. En règle générale, il est difficile de prévoir les propriétés optiques et énergétiques d'un verre lorsque celui-ci contient plusieurs agents colorants. Ces propriétés résultent en effet d'une interaction complexe entre les différents agents dont le comportement est directement lié à leur état d'oxydation ainsi qu'aux traitements ultérieurs (trempe, recuisson...) que le verre peut être amené à subir.

Dans la présente invention, le choix des colorants, de leur teneur et de leur état d'oxydoréduction est déterminant pour l'obtention de la coloration gris foncé visée et des propriétés optiques.

Le redox défini par le rapport de la teneur pondérale en oxyde ferreux (exprimé en FeO) à la teneur pondérale en fer total (exprimé en Fe_2O_3) est généralement maintenu égal ou inférieur à 0,40 et de préférence égal ou inférieur à 0,30 pour des raisons liées essentiellement à la fusion et à l'affinage du verre.

Le redox est généralement contrôlé à l'aide d'agents oxydants tels que le sulfate de sodium, et d'agents réducteurs tels que du coke ou de la calumite, dont les teneurs relatives sont ajustées pour obtenir le redox souhaité.

La composition selon l'invention peut en outre contenir moins de 1 %, de préférence moins de 0,5 %, d'autres agents colorants que le fer, le cobalt et le nickel, choisis parmi l'oxyde de cuivre, de l'oxyde de chrome, de l'oxyde de titane, l'oxyde de vanadium et leurs mélanges.

L'oxyde de titane donne au verre une nuance jaune et entraîne une réduction de la transmission des radiations ultraviolettes en interagissant avec l'oxyde ferreux. Par conséquent, sa teneur est de préférence maintenue à une valeur inférieure à 0,5 %, de préférence inférieure 0,3 %. De manière avantageuse, les verres selon l'invention ne contiennent pas d'oxyde de titane

autre que celui apporté en tant qu'impureté par les matières premières, correspondant à une teneur inférieure à 0,2 %, voire 0,1 %, et même 0,05 %.

De manière préférée, la composition de verre selon l'invention ne comprend aucun agent colorant autre que le fer, le cobalt et le nickel.

5 La composition selon l'invention permet d'obtenir un verre possédant un facteur de transmission lumineuse globale TL_A inférieure ou égale à 50 %, de préférence inférieure à 40 %, et mieux encore supérieure à 5 %

Conformément à l'invention, les verres présentent un facteur de transmission énergétique globale T_E inférieur à 45 %, de préférence inférieur à
10 30 %.

Une première série de compositions de verre préférées selon l'invention comprend une partie colorante constituée essentiellement des composés ci-après, dans les limites pondérales suivantes :

	Fe_2O_3 (fer total)	0,80 à 0,95%
15	CoO	50 à 80 ppm
	NiO	400 à 700 ppm
	Redox	0,20 à 0,30.

Ces compositions permettent d'obtenir des verres ayant une valeur de TL_A , de l'ordre de 30 à 45 %. De tels verres procurent un sentiment d'intimité et
20 de sécurité aux occupants de véhicules automobiles qui en sont équipés.

Une autre série de compositions de verre préférées selon l'invention comprend une partie colorante constituée essentiellement des composés ci-après, dans les limites pondérales suivantes :

	Fe_2O_3 (fer total)	0,80 à 0,95%
25	CoO	200 à 300 ppm
	NiO	1500 à 1900 ppm
	Redox	0,20 à 0,30

Ces compositions permettent d'obtenir des verres ayant une valeur de TL_A plus faible, de l'ordre de 6 à 12 %. Ces verres fortement teintés peuvent
30 être employés par exemple comme toits automobiles.

L'expression silico-sodo-calcique est ici utilisée dans le sens large et concerne toute composition de verre constituée d'une matrice verrière qui comprend les constituants suivants (en pourcentage en poids).

SiO_2 64 - 75 %

	Al_2O_3	0 - 5 %
	B_2O_3	0 - 5 %
	CaO	5 - 15 %
	MgO	0 - 10 %
5	Na_2O	10 - 18 %
	K_2O	0 - 5 %
	BaO	0 - 5 %

On convient ici que la composition de verre silico-sodo-calcique peut comprendre, outre les impuretés inévitables contenues notamment dans les matières premières, une faible proportion (jusqu'à 1 %) d'autres constituants, par exemple des agents aidant à la fusion ou l'affinage du verre (SO_3 , Cl , Sb_2O_3 , As_2O_3) ou provenant d'un ajout éventuel de calcin recyclé dans le mélange vitrifiable.

Dans les verres selon l'invention, la silice est généralement maintenue dans des limites étroites pour les raisons suivantes. Au-dessus de 75 %, la viscosité du verre et son aptitude à la dévitrification augmentent fortement ce qui rend plus difficile sa fusion et sa coulée sur le bain d'étain fondu. Au-dessous de 64 %, la résistance hydrolytique du verre décroît rapidement et la transmission dans le visible diminue également.

Les oxydes alcalins Na_2O et K_2O facilitent la fusion du verre et permettent d'ajuster sa viscosité aux températures élevées afin de le maintenir proche de celle d'un verre standard. K_2O peut être utilisé jusqu'à 5 % car au-delà se pose le problème du coût élevé de la composition. Par ailleurs, l'augmentation du pourcentage de K_2O ne peut se faire, pour l'essentiel, qu'au détriment de Na_2O ce qui contribue à augmenter la viscosité. La somme des teneurs en Na_2O et K_2O , exprimées en pourcentages pondéraux, est de préférence égale ou supérieure à 10 % et avantageusement inférieure à 20 %. Si la somme de ces teneurs est supérieure à 20 % ou si la teneur en Na_2O est supérieure à 18 %, la résistance hydrolytique est fortement réduite.

Les oxydes alcalino-terreux permettent d'adapter la viscosité du verre aux conditions d'élaboration.

MgO peut être utilisé jusqu'à 10 % environ et sa suppression peut être compensée, au moins en partie, par une augmentation de la teneur en Na_2O et/ou SiO_2 . De préférence, la teneur en MgO est inférieure à 5 % et de manière

particulièrement avantageuse est inférieure à 2 % ce qui a pour effet d'augmenter la capacité d'absorption dans l'infrarouge sans nuire à la transmission dans le visible.

5 BaO permet d'augmenter la transmission lumineuse et il peut être ajouté dans la composition dans une teneur inférieure à 5 %.

BaO a une influence beaucoup plus faible que CaO et MgO sur la viscosité du verre et l'augmentation de sa teneur se fait essentiellement au détriment des oxydes alcalins, de MgO et surtout de CaO. Toute augmentation de BaO contribue à augmenter la viscosité du verre aux basses températures.
10 De manière préférée, les verres selon l'invention sont exempts de BaO.

Outre le respect des limites définies précédemment pour la variation de la teneur de chaque oxyde alcalino-terreux, il est préférable pour obtenir les propriétés de transmission recherchées de limiter la somme des pourcentages pondéraux de MgO, CaO et BaO à une valeur égale ou inférieure à 15 %.

15 La composition selon l'invention peut en outre comprendre des additifs par exemple des agents modifiant les propriétés optiques dans certaines parties du spectre, notamment dans le domaine de l'ultraviolet, tels que CeO_2 , WO_3 et La_2O_3 . La teneur totale en ces additifs n'excède généralement pas 2 % en poids de la composition, et de préférence n'excède pas 1 %.

20 La composition de verre conforme à l'invention est apte à être fondue dans les conditions de production du verre flotté ou du verre laminé. La fusion a généralement lieu dans des fours à flamme, éventuellement pourvus d'électrodes assurant le chauffage du verre dans la masse par passage du courant électrique entre les deux électrodes. Pour faciliter la fusion, et
25 notamment rendre celle-ci mécaniquement intéressante, la composition de verre présente avantageusement une température correspondant à une viscosité η telle que $\log \eta = 2$ qui est inférieure à 1500°C. De préférence encore, la température correspondant à la viscosité η telle que $\log \eta = 3,5$ (notée $T(\log \eta = 3,5)$) et la température au liquidus (notée T_{liq}) satisfont la
30 relation :

$$T(\log \eta = 3,5) - T_{\text{liq}} > 20^\circ\text{C}$$

et mieux encore :

$$T(\log \eta = 3,5) - T_{\text{liq}} > 50^\circ\text{C}$$

L'épaisseur de la feuille de verre formée varie généralement entre 1 et 19 mm.

Dans le procédé « float », l'épaisseur du ruban obtenu par nappage du verre en fusion sur le bain d'étain varie de préférence entre 1 et 5 mm pour les vitrages automobiles et entre 3 et 10 mm pour les vitrages destinés au bâtiment.

Par laminage, l'épaisseur du verre varie préférentiellement entre 4 et 10 mm.

La feuille de verre obtenue par la découpe du ruban de verre peut subir ultérieurement une opération de bombage et/ou de trempe.

La trempe thermique et une opération bien connue qui consiste à porter la feuille de verre à une température de l'ordre de 600 à 700°C pendant une durée n'excédant généralement pas quelques minutes et à la refroidir brutalement, par exemple par des jets d'air sous pression.

La feuille de verre trempée obtenue à partir de la composition selon l'invention est remarquable en ce qu'elle présente une coloration gris foncé caractérisée notamment par une valeur de a^* variant de -10 à 0 et une valeur de b^* variant de -20 à + 15, de préférence de -5 à + 5.

Il est possible de moduler la coloration gris foncé du vitrage trempé pour lui conférer une nuance allant du bleu au bronze en ajustant les quantités relatives des agents colorants.

Si l'on définit le rapport R comme suit :

$$R = [(300 \times \text{Fe}_2\text{O}_3) + \text{NiO}] / [(1200 \times \text{FeO}) + (5 \times \text{CoO})]$$

dans lequel les teneurs en Fe_2O_3 , NiO, FeO et CoO sont exprimées en ppm. (Fe_2O_3 représentant dans cette formule la teneur en fer ferrique), on peut obtenir un verre présentant une nuance bronze lorsque le rapport R est supérieur à environ 2,2 et une nuance bleutée lorsque le rapport est inférieur à 0,6. Lorsque la valeur de R est comprise entre ces limites, de préférence entre 0,8 et 1,5, le verre possède une teinte neutre particulièrement avantageuse.

Dans les conditions de la trempe thermique, la variation de la couleur du verre est réglée par la teneur relative en NiO. Il a été trouvé que dans le verre trempé, l'environnement chimique du nickel est modifié ce qui lui confère des propriétés d'absorption différentes. Il en résulte une augmentation de la valeur de a^* et une diminution de celle de b^* et par conséquent un déplacement de la

coloration du vitrage vers des teintes plus neutres. Ces variations sont d'autant plus fortes que la teneur en NiO est élevée.

La feuille de verre obtenue peut également subir d'autres opérations de traitement ultérieures, par exemple visant à la revêtir d'une ou plusieurs couches d'oxydes métalliques en vue de réduire son échauffement par le rayonnement solaire.

La feuille de verre, éventuellement trempée, peut être utilisée telle quelle ou être associée à une autre feuille de verre pour former un vitrage feuilleté pour l'automobile ou le bâtiment.

Les exemples de compositions de verre données ci-après permettent de mieux apprécier les avantages liés à la présente invention.

Dans ces exemples, on indique les valeurs des propriétés suivantes calculées à partir de spectres expérimentaux pour une épaisseur de verre de 3,85 mm :

- le facteur de transmission lumineuse globale sous illuminant A (TL_A), ainsi que les coordonnées chromatiques L^* , a^* et b^* sous illuminant D65, intégrés entre 380 et 780nm. Ces calculs sont effectués en prenant l'observateur de référence colorimétrique C.I.E. 1931.
- le facteur de transmission énergétique globale (T_E) intégré entre 295 et 2500 nm selon la norme ISO 9050 (PARRY MOON Masse d'air 2)
- le redox, défini comme étant le rapport de la teneur massique en fer ferreux (exprimé en FeO) sur la teneur massique en fer total (exprimé en Fe_2O_3). La teneur en fer total est mesurée par fluorescence X et la teneur en fer ferreux est mesurée par chimie utilisant la voie humide.

Chacune des compositions figurant dans le tableau 1 est réalisée à partir de la matrice verrière suivante, dont les teneurs sont exprimées en pourcentages pondéraux, celle-ci étant corrigée au niveau de la silice pour s'adapter à la teneur totale en agents colorants ajoutés.

	SiO ₂	71 %
	Al ₂ O ₃	0,70%
	CaO	8,90 %
	MgO	3,80 %
	Na ₂ O	14,10 %
	K ₂ O	0,10 %

Le verre obtenu est trempé thermiquement par chauffage dans un four à 600-700°C pendant 1 à 3 minutes, puis refroidissement par des buses à air sous une pression de 1 bar (0,1 MPa) pendant 1 minute.

5 Tous les verres conformes à l'invention (exemples 1 à 20) sont caractérisés par un facteur de transmission lumineuse globale (TL_A) compris entre 5 et 50 %, et une coloration gris foncé comparables à celles que l'on obtient avec un verre contenant du sélénium et/ou du titane.

10 En particulier, les verres des exemples 1 et 2 sont respectivement très similaires en termes de transmission lumineuse et de couleur aux verres connus des exemples A et B (comparatifs) utilisés pour des vitrages automobiles alors que ces deux derniers comportent des teneurs notables en sélénium, respectivement de 10 et 30ppm.

15 Les exemples 1, 12, et de 15 à 19 illustrent un premier mode de réalisation de l'invention, dans lequel les teneurs en CoO et NiO varient respectivement de 50 à 80ppm et de 400 à 700ppm. Ces verres présentent après trempe thermique des facteurs de transmission lumineuse de l'ordre de 30 à 45%, ce qui permet leur utilisation en tant que vitres latérales ou lunettes arrières d'automobile, ou en tant que vitrages pour bâtiment.

20 Les exemples 2 à 7 illustrent un second mode de réalisation préféré de l'invention, pour lequel les teneurs en CoO et NiO varient respectivement de 200 à 300ppm et de 1500 à 1900ppm, permettant ainsi d'obtenir après trempe thermique des verres présentant des facteurs de transmission lumineuse de l'ordre de 6 à 12%. Du fait de ces faibles valeurs de transmission, ces verres sont plus particulièrement destinés à la réalisation de toits pour l'automobile.

Tableau 1

Exemple	A	B	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fe ₂ O ₃ (%)	1,30	1,80	0,90	0,94	0,85	0,90	0,81	0,83	0,80	0,87	0,72
Redox	0,23	0,24	0,27	0,26	0,21	0,28	0,22	0,28	0,25	0,28	0,31
CoO (ppm)	90	300	70	230	290	300	280	250	205	190	110
NiO (ppm)	0	0	590	1590	1900	1780	1790	1650	1500	1400	1940
R ⁽⁺⁾			1,21	1,24	1,26	1,09	1,20	1,19	1,32	1,28	2,56
Cr ₂ O ₃ (ppm)	0	100									
Se (ppm)	10	30									
<u>Après la trempe</u>											
TL _A (%)	35,0	10,0	35,8	10,2	6,8	6,7	7,5	8,9	12,0	13,1	12,2
T _E	22,0	8,2	27,4	15,1	16,3	12,6	15,6	14,7	18,2	16,5	16,5
L*	66,3	38,0	66,9	38,4	31,6	31,7	33,3	36,3	41,5	43,2	41,0
a*	-7,5	-4,3	-7,3	-4,0	-2,2	-3,2	-2,6	-3,6	-3,8	-4,9	-2,1
b*	2,9	1,3	3,0	1,3	-1,6	-4,2	-2,5	-2,0	0,6	0,5	11,8
<u>Avant la trempe</u>											
TL _A (%)			38,7	12,3	8,9	8,7	9,7	11,3	14,9	16,0	16,1
T _E			28,0	15,4	17,1	13,3	16,5	15,6	19,3	17,5	17,9
L*			69,1	42,2	36,1	35,9	37,7	40,6	45,8	47,4	46,6
a*			-9,8	-8,4	-6,6	-7,9	-7,1	-8,0	-7,7	-8,7	-5,5
b*			5,6	6,2	5,7	2,6	4,6	4,8	7,3	6,9	20,4

$$R^{(+)} = [(300 \times \text{Fe}_2\text{O}_3) + \text{NiO}] / [(1200 \times \text{FeO}) + (5 \times \text{CoO})]$$

Tableau 1 (suite)

Exemple	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Fe ₂ O ₃ (%)	0,90	0,87	0,94	0,72	0,89	0,94	0,82	0,80	0,70	0,75	0,91
Redox	0,29	0,28	0,30	0,21	0,33	0,25	0,24	0,28	0,17	0,20	0,25
CoO (ppm)	150	100	76	120	60	52	65	50	70	60	255
NiO (ppm)	1100	810	690	510	530	690	610	550	520	520	650
R ^(*)	1,21	1,26	1,22	0,87	1,07	1,64	1,40	1,39	1,40	1,45	0,55
<u>Après la trempe</u>											
TL _A (%)	18,0	27,4	31,1	34,7	36,8	35,1	37,2	40,4	42,2	42,5	18,1
T _E	18,1	23,5	22,7	35,0	24,9	26,5	30,6	30,6	41,3	37,7	21,3
L*	50,1	59,9	63,2	66,3	68,0	66,2	67,9	70,2	71,3	71,5	51,2
a*	-6,3	-6,9	-8,3	-5,3	-9,0	-7,4	-6,5	-7,1	-4,6	-5,5	-4,5
b*	0,5	1,9	2,4	-4,6	0,9	6,6	3,6	3,7	2,5	3,4	-16,4
<u>Avant la trempe</u>											
TL _A (%)	21,1	30,8	34,4	37,3	39,7	38,8	40,6	43,7	45,5	45,8	19,9
T _E	19,2	24,6	23,9	35,9	25,9	27,6	31,7	31,7	42,4	38,8	21,9
L*	54,0	62,9	65,9	68,3	70,1	68,9	70,3	72,5	73,5	73,7	53,3
a*	-9,9	-9,5	-10,7	-7,3	-10,9	-9,5	-8,6	-9,0	-6,4	-7,2	-7,3
b*	5,9	6,4	6,3	-1,6	4,0	10,6	7,2	7,1	5,8	6,7	-13,0

$$5 \quad R^{(*)} = [(300 \times \text{Fe}_2\text{O}_3) + \text{NiO}] / [(1200 \times \text{FeO}) + (5 \times \text{CoO})]$$

REVENDEICATIONS

1. Composition de verre gris silico-sodo-calcique, caractérisée en ce qu'elle comprend les agents colorants ci-après dans une teneur variant dans les limites pondérales suivantes :

5	Fe ₂ O ₃ (fer total)	0,70 à 0,95 %
	CoO	50 à 350 ppm
	NiO	400 à 2000 ppm

ladite composition étant dépourvue de sélénium, présentant un redox inférieur ou égal à 0,40, et le verre présentant un facteur de transmission lumineuse sous illuminant A (TL_A) inférieure ou égale à 50 % et un facteur de transmission énergétique global (T_E) inférieur à 45 %, mesurés pour une épaisseur de 3,85 mm.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le redox est inférieur ou égal à 0,30.

15 3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le facteur de transmission lumineuse sous illuminant A TL_A est supérieur à 5 %

4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le facteur de transmission énergétique globale T_E est inférieur à 30 %.

20 5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre moins de 1 %, de préférence moins de 0,5 %, d'agents colorants choisis parmi l'oxyde de cuivre, l'oxyde de chrome, l'oxyde de titane, l'oxyde de vanadium et leurs mélanges.

25 6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que la teneur en oxyde de titane est inférieure à 0,5 %, de préférence inférieure à 0,3 %.

7. Composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle comprend à titre d'agents colorants :

	Fe ₂ O ₃ (fer total)	0,80 à 0,95%
	CoO	50 à 80 ppm
30	NiO	400 à 700 ppm
	Redox	0,20 à 0,30.

8. Composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle comprend à titre d'agents colorants :

	Fe ₂ O ₃ (fer total)	0,80 à 0,95%
--	--	--------------

16

CoO	200 à 300 ppm
NiO	1500 à 1900 ppm
Redox	0,20 à 0,30

5 9. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle est constituée d'une matrice verrière comprenant les constituants suivants (en pourcentage en poids) :

	SiO ₂	64 - 75 %
	Al ₂ O ₃	0 - 5 %
	B ₂ O ₃	0 - 5 %
10	CaO	5 - 15 %
	MgO	0 - 10 %
	Na ₂ O	10 - 18 %
	K ₂ O	0 - 5 %
	BaO	0 - 5 %

15 10. Feuille de verre formée par flottage sur un bain de métal fondu, de composition chimique telle que définie par l'une quelconque des revendications 1 à 9.

20 11. Feuille de verre selon la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle présente les coordonnées chromatiques suivantes mesurées sous illuminant D₆₅ pour une épaisseur de 3,85 mm :

~~L* varie de 30 à 80~~

a* varie de -15 à 0

b* varie de -20 à 25

25 ~~12. Feuille de verre trempée thermiquement de composition selon l'une~~
quelconque des revendications 1 à 9 et présentant les coordonnées chromatiques suivantes mesurées sous illuminant D₆₅ pour une épaisseur de 3,85 mm :

a* varie de - 10 à 0

b* varie de - 20 à + 15, de préférence - 5 à + 5.

30 13. Feuille de verre selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins une couche d'au moins un oxyde métallique permettant de réfléchir le rayonnement infrarouge.

14. Vitrage, notamment automobile, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une feuille de verre selon l'une des revendications 10 à 13.



